

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-211255

(43) 公開日 平成4年(1992)8月3日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|---------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 F 7/022 | | 7124-2H | | |
| H 0 1 L 21/027 | | 7352-4M | H 0 1 L 21/30 | 3 0 1 R |

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-47694 | (71) 出願人 | 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)2月20日 | (72) 発明者 | 梶田 徹 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平2-39409 | (72) 発明者 | 三浦 孝夫 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平2(1990)2月20日 | (72) 発明者 | 勇元 喜次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 岩見谷 周志 |

最終頁に続く

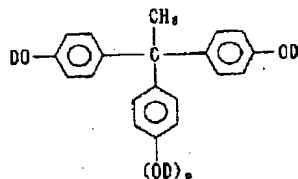
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂に下記式 (I) に表わされる化合物を配合したことを特徴とする。

【化1】

式 (I)



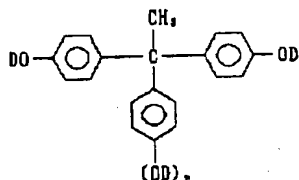
式中、Dは水素原子または1, 2-キノンジアジド基を有する有機基であり、pは0、または1の整数である。

【効果】 この組成物は、スカムの発生が有効に抑制され、現像性に優れているとともに、高感度で且つ耐熱性、残膜率に優れたポジ型レジストとして好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物であって、下記一般式(1)：

【化1】



式中、Dは水素原子または1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基であり、pは0または1の整数である、で表わされるポリヒドロキシ化合物およびその誘導体の少なくとも何れかを含有していることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンククロトン放射線、プロトンビーム等の放射線に感応する高集積回路作成用レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型レジストは、高解像度のレジストパターンが得られるので、集積回路の製造において多く用いられているが、近年における集積回路の高集積化に伴って、より解像度の向上したレジストパターンを形成できるポジ型レジストが望まれている。すなわち、ポジ型レジストによって微細なレジストパターンを形成する場合、露光により形成される潜像をアルカリ性水溶液からなる現像液で現像する際に、露光部がウェハと接している部分(パターンの裾)まで速やかに現像されることが必要である。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、従来のポジ型レジストの場合、形成すべきレジストパターンの間隔が0.8μm以下になると、スカムと呼ばれる現像残りを発生しやすく、現像性に問題があった。さらに集積回路の集積度の向上とともに、ウェハのエッチング方式が、従来のサイドエッチングの大きいウェットエッチングから、サイドエッチングの小さいドライエッチングに移行している。このドライエッチングでは、エッチング時にレジストパターンが変化しないことが必要であるため、耐熱性のよいことが必要である。したがって本発明の目的は、レジストパターンの形成に際してのスカムの発生が有効に抑制され、現像性に優れているとともに、高感度で、かつ耐熱性、残膜率に優れたポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

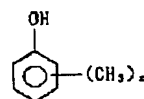
【問題点を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物であって、下記一般式(1)：

【化1】 式中、Dは水素原子または1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基であり、pは0または1の整数である、で表わされるポリヒドロキシ化合物(以下、「化合物(A)」と称する)およびその誘導体(以下、「化合物(B)」と称する)の少なくとも何れかを含有していることを特徴とする感放射線性樹脂組成物が提供される。本発明の感放射線性樹脂組成物は、スカムの発生が有効に抑制され現像性に優れているとともに、高感度で、かつ耐熱性、残膜性に優れたポジ型レジストとして好適に使用できる。

【0005】 アルカリ可溶性樹脂

本発明において用いられるアルカリ可溶性樹脂(以下、「樹脂(A)」と称する)としては、例えばノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノールもしくはその誘導体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシル基含有メタアクリル酸系樹脂等を挙げることができ、特にノボラック樹脂が好適に使用される。またノボラック樹脂のうちでも、下記一般式(2)：

【化2】



(式中、nは1~3の整数を示す)

で表わされるフェノール類とアルデヒド類とを重縮合することによって得られたものが、特に好適である。

【0006】 前記好適なフェノール類としては、例えばo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、中でもo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールが好ましい。これらのフェノール類は、単独でまたは2種以上組み合わせられて用いられる。

【0007】 また上記フェノール類と重縮合させるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、α-フェニルプロピルアルデヒド、β-フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキ

3

シベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール等を挙げる事ができ、特にホルムアルデヒドが好適に用いることができる。これらのアルデヒド類も単独または2種以上組み合わせて用いることができる。上記アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対し、0.7~3モルが好ましく、より好ましくは0.8~1.5モルである。

【0008】フェノール類とアルデヒド類との重縮合には、通常、酸性触媒が使用される。該酸性触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸を挙げる事ができる。これら酸性触媒の使用量は、通常、フェノール類1モルに対し、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-1} モルである。重縮合反応においては、通常、反応媒質として水が用いられるが、重縮合に用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当たり、20~1000重量部である。重縮合の温度は、反応原料の反応性に依りて、適宜調整することができるが、通常、10~200℃、好ましくは70~130℃である。重縮合反応の方法としては、フェノール類、アルデヒド類、酸性触媒等を一括して仕込む方法、および酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド類等を反応の進行とともに加えていく方法を採用することができる。重縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、一般的には、反応系の温度を130~230℃に上昇させ、減圧下、例えば20~50mmHg程度で揮発分を留去し、得られた樹脂(A)を回収する。

【0009】本発明において使用する樹脂(A)のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」と称する)は、2,000~20,000であることが好ましく、3,000~15,000であることがさらに好ましい。Mwが20,000を越えると、本発明の組成物をウェハーに均一に塗布することが困難な場合があり、さらに現像性および感度が低下する傾向がみられ、またMwが2,000未満であると、耐熱性が低下する傾向がみられる。なお、Mwの高い樹脂(A)を得るためには、上記で得られた樹脂を、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン、メタノール、酢酸エチル等の良溶媒に

4

溶解したのち、水、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の貧溶媒を混合し、次いで析出する樹脂溶液層を分離し、高分子量の樹脂(A)を回収すればよい。

【0010】化合物(A)および化合物(B)：

本発明の組成物においては、前述した一般式(1)、即ち、

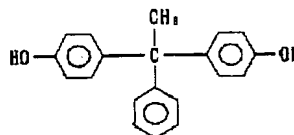
【化1】で表わされる化合物(A)または化合物(B)の少なくとも1種が配合される。

【0011】ここで、化合物(A)は上記式中、ODが水酸基である化合物であり、化合物(B)はDが1,2-キノンジアジド基を有する有機基である化合物である。前記一般式(1)において、基ODにおけるDは水素原子または1,2-キノンジアジド基を有する有機基を示すが、このような有機基の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基等が挙げられ、その中で1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基等が好ましい。

【0012】かかる一般式(1)で表わされる化合物(A)の具体例としては、以下のものを挙げる事ができる。

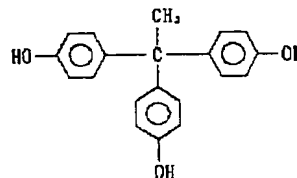
1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン

【化3】



【0013】1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

【化4】



【0014】上述した一般式(1)で表わされる化合物(A)は、例えば西ドイツ国特許第1,930,333号明細書に開示されているように、置換もしくは非置換フェノール類と、置換もしくは非置換アセトフェノン類とを、酸性触媒の存在下で縮合することによって得られる。反応生成物は、一般に油状の混合物として得られるが、再結晶等の手段により精製することもできる。

【0015】また、化合物(B)は前述した化合物

(A) 中の一部または全部の水酸基の水素原子を1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基で置換した化合物であり、例えば前述した化合物(A)と1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド等の1, 2-キノンジアジドスルホニルハライドとのエステル化反応により得ることができる。ここで、本発明において、化合物(B)の現像性改良のための機能を十分に発揮させるためには、上記エステル化反応の平均縮合率

〔(エステル化されたフェノール性水酸基の数/反応前のフェノール性水酸基の数) × 100〕 (以下「平均縮合率」と称する) は、通常100%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。

【0016】本発明においては、上述した化合物(A)または化合物(B)は、樹脂(A)100重量部当り、0.5~90重量部、特に2~50重量部の割合で使用することが好適である。

【0017】1, 2-キノンジアジド化合物

本発明においては、化合物(B)を用いない場合には、化合物(B)以外の1, 2-キノンジアジド化合物を配合することが必要であり、化合物(B)を用いた場合にも化合物(B)以外の1, 2-キノンジアジド化合物を配合することができる。このような1, 2-キノンジアジド化合物としては、例えば1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0018】具体的には、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のポリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、およびノラック樹脂またはレゾール樹脂(以下これらを単に「樹脂(B)」と称する)の水酸基の水素原子を、例えば水素原子当たり20~100モル%、好ましくは40~100モル%の割合で1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基等の1, 2-キノンジアジドスルホニル基で置換した1, 2-キノンジアジドスルホン酸

エステルが挙げられる。

【0019】ここで樹脂(B)は、フェノール類とアルデヒド類の縮合によって得られるが、フェノール類としては、前記樹脂(A)の合成に用いられるフェノール類として例示したもの、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等を使用することができる。またアルデヒド類としても、前記樹脂(A)の合成に用いられるものを使用することができる。アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して0.1~3モルが好ましく、より好ましくは0.2~1.5モルである。またこの縮合においては、樹脂(A)の合成に用いる酸性触媒の他、アルカリ性触媒も用いることができる。樹脂(B)のMwは、エステル化反応のし易さおよび溶剤への溶解性の点から、通常、10,000以下であることが好ましく、200~2,000であることがさらに好ましい。300~1,000であることが特に好ましい。このような樹脂(B)の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えばフェノール/ホルムアルデヒド縮合ノラック樹脂、m-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノラック樹脂、p-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノラック樹脂、o-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノラック樹脂、m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノラック樹脂等の1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。

【0020】本発明の組成物において、1, 2-キノンジアジド化合物の配合量は、樹脂(A)100重量部に對して、通常、3~100重量部、好ましくは5~50重量部であるが、組成物中の1, 2-キノンジアジドスルホニル基の総量は、通常、5~25重量%、好ましくは10~20重量%となるように調節される。

【0021】各種配合剤

本発明の組成物においては、増感剤、界面活性剤等の各種配合剤を配合することができる。

【0022】増感剤は、組成物の感度を向上させるために配合されるものであり、このような増感剤としては、例えば2H-ピリド(3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド(3, 2-b)-(1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサノール類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に對し通常、50重量部以下である。

【0023】また界面活性剤は、組成物の塗布性や現像性を改良するために配合されるものであり、このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、

ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、エフトップEF301、EF303、EF352（商品名、新秋田化成社製）、メガファックスF171、F172、F173（商品名、大日本インキ社製）、フロラードFC430、FC431（商品名、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（商品名、旭硝子社製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（商品名、信越化学工業社製）、アクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重量体ポリフロー No. 75、No. 95（商品名、共栄社油脂化学工業社製）が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0024】さらに本発明の組成物には、放射線照射部の潜像を可視化させ、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするために、染料や顔料を配合することができ、また接着性を改善するために、接着助剤を配合することもできる。さらに必要に応じて保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

【0025】組成物の調製およびパターン形成

本発明の組成物は、前述した樹脂（A）および化合物（A）もしくは化合物（B）ならびに必要に応じて1、2-キノンジアジド化合物および各種の配合剤を、例えば固形分濃度が20～40重量%となるように溶剤に溶解させ、孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって調製される。

【0026】この際に用いられる溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルを用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。さらに、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシ

ド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0027】本発明の組成物は、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等によって、例えばシリコンウェハーまたはアルミニウム等が被覆されたウェハーに塗布することにより感光層を形成し、所定のマスクパターンを介して該感光層に放射線を照射し、現像液で現像することによりパターンの形成が行われる。また本発明の組成物をポジ型レジストとして使用する際には、ウェハー等の上に該組成物を塗布し、プレバークおよび露光を行った後、70～140℃で加熱する操作を行い、その後に現像することによって、本発明の効果をさらに向上させることもできる。

【0028】現像液

本発明の組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ（4, 3, 0）-5-ノナン等のアルカリ性化合物を、濃度が、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%となるように溶解してなるアルカリ性水溶液が使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いて現像を行った場合は、一般的には引き続き水でリンスを行う。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら制約されるものではない。なお、実施例中のMwの測定およびレジストの評価は、以下の方法により行った。

【0030】Mw：

東洋ソーダ社製GPCカラム（G2000H：2本、G3000H：1本、G4000H：1本）を用い、流量1.5ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0031】感度：

ニコン社製-NSR-1505G4D縮小投影露光機
(レンズの開口数: 0.45)で露光時間を変化させ、
波長436nmのg線を用いて露光を行うか、またはニ
コン社製-NSR-150516A縮小投影露光機(レン
ズの開口数: 0.45)で露光時間を変化させ、波長3
65nmのi線を用いて露光を行い、次いでテトラメチ
ルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液を現像液
として用い、25℃で60秒間現像し、水でリンスし、
乾燥してウェハー上にレジストパターンを形成させ、
0.6μmのライン・アンド・スペースパターン(1L
IS)を1対1の幅に形成する露光時間(以下、これを
「最適露光時間」という)を求めた。

【0032】解像度:

最適露光時間で露光したときに解像されている最少のレ
ジストパターンの寸法を測定した。

【0033】残膜率:

最適露光時間における現像後のパターンの厚さを現像前*

(樹脂Aの合成)

合成例1

攪拌機、冷却管および温度計を装着したフラスコに、

| | |
|--------------------|-----------------|
| m-クレゾール | 67.6g (0.63モル) |
| 2, 3, 5-トリメチルフェノール | 10.0g (0.073モル) |
| p-クレゾール | 31.8g (0.29モル) |
| 37重量%ホルムアルデヒド水溶液 | 107.1g |

(ホルムアルデヒド: 1.32モル)

および

シュウ酸2水和物

1.33g (1.06×10^{-2} モル)

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保

m-クレゾール

持して攪拌しながら30分間重縮合を行ったのちに、
17.5g (0.16モル)

および

2, 3, 5-トリメチルフェノール

40.0g (0.29モル)

を加えてさらに40分間重縮合を行った。次いで油浴温
度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内の圧力を
30~50mmHgまで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホ
ルムアルデヒド、m-クレゾール、p-クレゾールおよ
び2, 3, 5-トリメチルフェノールを除去した。つい
で溶融した樹脂を室温に戻して回収した。この樹脂を、
樹脂(A1)という。

【0038】合成例2

※

【0039】

合成例3

オートクレーブに、

| | |
|--------------------|----------------|
| m-クレゾール | 69.2g (0.64モル) |
| 2, 3, 5-トリメチルフェノール | 21.8g (0.16モル) |
| 37重量%ホルムアルデヒド水溶液 | 61.0g |

(ホルムアルデヒド: 0.75モル)

シュウ酸2水和物

6.3g (0.05モル)

水

52.6g

および

ジオキサン

182g

を仕込み、オートクレーブを油浴に浸し、内温を130~50℃に保持して攪拌しながら6時間縮合を行ない、反応

*のレジスト膜の厚さで割り、この値を100倍して%の
単位を付けて表わした。

【0034】現像性:

スカムや現像残りの程度を調べた。

【0035】耐熱性:

クリーンオープン中にレジストパターンを形成したウェ
ハーを入れて、パターンが崩れ始めたときの温度を測定
した。

【0036】パターン形状:

走査型電子顕微鏡を用い、0.6μmのレジストパター
ンの現像後の方形断面の下辺Aと上辺Bを測定し、
 $0.85 \leq B/A \leq 1$ である場合を、パターン形状が良
好であると判定した。但し、パターン形状が裾を引いて
いたり、逆テーパ状になっている場合は、B/Aが上
記範囲に入っていないと不良と判定した。

【0037】

後、室温まで戻し、内容物をピーカーに取り出した。このピーカー中で2層に分離したのち、下層を取り出し、濃縮し、脱水し、乾燥して樹脂を回収した。この樹脂*

合成例4

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、

| | |
|--------------------|----------------|
| m-クレゾール | 13.0g (0.12モル) |
| p-クレゾール | 32.4g (0.3モル) |
| 3, 5-キシレノール | 39.0g (0.32モル) |
| 37重量%ホルムアルデヒド水溶液 | 56.9g |
| (ホルムアルデヒド: 0.70モル) | |

および

| | |
|---------------------------|------------------------------------|
| シュウ酸2水和物 | 0.083g (6.59×10^{-4} モル) |
| を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保 | 持しながら攪拌して30分間重縮合させた後、さらに |
| m-クレゾール | 51.9g (0.48モル) |

および

| | |
|----------------------------|---------------------------|
| 3, 5-ジメチルフェノール | 9.77g (0.08モル) |
| を、反応の進行とともに連続的にフラスコに仕込み、4 | ※樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂(A4)という。 |
| 5分間重縮合を行った。その後、合成例1と同様にして※ | 【0041】 |

合成例5

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、

| | |
|--------------------|----------------|
| m-クレゾール | 26.0g (0.24モル) |
| 3, 5-キシレノール | 78.2g (0.64モル) |
| 37重量%ホルムアルデヒド水溶液 | 14.6g |
| (ホルムアルデヒド: 1.80モル) | |

および

| | |
|---------------------------|------------------------------------|
| シュウ酸2水和物 | 0.164g (1.30×10^{-3} モル) |
| を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保 | 持して攪拌しながら30分間重縮合を行った後、さらに |
| m-クレゾール | 104g (0.96モル) |

および

| | |
|------------------------------|----------------------------|
| 3, 5-キシレノール | 20.0g (0.16モル) |
| を加えてさらに70分間反応させた。次いで油浴温度を | ★ルを除去した。次いで、合成例1と同様にして樹脂を回 |
| 180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内の圧力を30 | 収した。この樹脂を、樹脂(A5)という。 |
| ~40mmHgまで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルム | 【0042】 |
| アルデヒド、m-クレゾールおよび3, 5-キシレノール★ | |

合成例6

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、

| | |
|--------------------|----------------|
| m-クレゾール | 95.2g (0.88モル) |
| 2, 3, 5-トリメチルフェノール | 24.4g (0.18モル) |
| 37重量%ホルムアルデヒド水溶液 | 154g |
| (ホルムアルデヒド: 1.90モル) | |

および

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| シュウ酸2水和物 | 1.82g (0.014モル) |
| を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保 | 持しながら攪拌して90分間重縮合させ、その後さらに |
| m-クレゾール | 23.8g (0.22モル) |

および

| | |
|------------------------------|---------------------------|
| 2, 3, 5-トリメチルフェノール | 97.6g (0.72モル) |
| を加えてさらに60分間重縮合を行った。次いで油浴温 | リメチルフェノールを除去した。次いで、合成例1と同 |
| 度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内の圧力を | 様にして樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂(A6)と |
| 30~40mmHgまで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホ | いう。 |
| ルムアルデヒド、m-クレゾールおよび2, 3, 5-トリ | 50 【0043】 <u>合成例7</u> |

13

14

樹脂 (A 6) をエチルセロソルブアセートに固形分が 20 重量% になるように溶解したのち、この樹脂溶液の重量に対し、1.8 倍のメタノールおよび等量の水を加えて攪拌し、放置した。放置することによって 2 層に分*

* 離したのち、樹脂溶液層 (下層) を取り出し、濃縮し、脱水し、乾燥して樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂 (A 7) という。
[0044]

〈樹脂 B の合成〉

合成例 8

合成例 1 で用いたのと同様なフラスコに、

m-クレゾール 108.0 g (1.00 モル)

37 重量%ホルムアルデヒド水溶液 24.3 g

(ホルムアルデヒド: 0.30 モル)

および

シュウ酸 2 水和物 0.30 g (2.40×10^{-3} モル)

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を 100℃ に保持しながら 40 分間重縮合を行った。次いで、樹脂 (A 1) の合成と同様にして樹脂を回収した。この樹脂を、※

※樹脂 (B 1) という。

[0045]

合成例 9

合成例 1 で用いたのと同様なフラスコに、

m-クレゾール 64.9 g (0.60 モル)

p-クレゾール 43.3 g (0.40 モル)

37 重量%ホルムアルデヒド水溶液 20.3 g

(ホルムアルデヒド: 0.25 モル)

および

シュウ酸 2 水和物 0.30 g (2.40×10^{-3} モル)

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を 100℃ に保持しながら 30 分間重縮合を行った。次いで、合成例 1 と同様にして樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂 (B 2) という。

★ス (4-ヒドロキシフェニル) エタンを、化合物 (A 1)、および、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタンを化合物 (A 2)、と略称する。

[0047]

[0046] 〈化合物 (A) の略称〉

以下において、化合物 (A) である、1, 1, 1-トリ★

〈化合物 (B) の合成〉

合成例 10

遮光下で、攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えたフラスコに、

化合物 (A 1) 30.6 g (0.10 モル)

1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド

80.6 g (0.30 モル)

および

ジオキサン 100 g

を仕込み、攪拌しながら溶解させた。次いでフラスコを 30℃ にコントロールされた水浴中に浸し、内温が 30℃ 一定となった時点で、この溶液に

トリエチルアミン 33.3 g (0.33 モル) を、内温が 35℃ を越えないように滴下ロートを用いてゆっくり滴下した。その後、析出したトリエチルアミン

☆ミン塩酸塩を濾過により取り除き、濾液を大量の希塩酸中に注ぎこんで析出させ、次いで、析出物を濾取し、40℃ にコントロールされた加熱真空乾燥器で一昼夜乾燥して化合物を得た。得られた化合物を化合物 (B 1) という。

[0048]

合成例 11

化合物 (A 1) 30.6 g (0.10 モル)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド

67.1 g (0.25 モル)

および

トリエチルアミン 27.8 g (0.275 モル)

を使用した他は合成例 10 と同様にして化合物 (B 2) 50 を得た。

【0049】

合成例12

化合物(A2) 29.0g (0.10モル)
 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド
 53.7g (0.20モル)

および

トリエチルアミン 20.7g (0.20モル)

を使用した他は合成例10と同様にして化合物(B3) *【0050】
 を得た。 *

(1, 2-キノンジアジド化合物の合成)

合成例13

樹脂(B1) 10.0g
 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド 13.9g

および

トリエチルアミン 5.75g

を使用した他は合成例10と同様にしてキノンジアジド ※【0051】
 化合物(I)を得た。 ※

合成例14

樹脂(B2) 10.0g
 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド 16.6g

および

トリエチルアミン 6.86g

を使用した他は合成例10と同様にしてキノンジアジド
 化合物(II)を得た。

【0052】実施例1~9、比較例1~3

樹脂A、1, 2-キノンジアジド化合物、化合物(A)
 ないし化合物(B)および溶剤を混合し、均一溶液とし
 たのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過
 し、本発明の組成物の溶液を調製した。得られた溶液
 を、シリコン酸化膜を有するシリコンウエハー上にスピ
 ンナーを用いて塗布したのち、ホットプレート上で90
 °Cにて2分間プレバークして厚さ1.2μmのレジスト

膜を形成し、レクチルを介して前記のように波長436
 nm(g線)または365nm(i線)を用いて露光し、現
 像し、リンスし、乾燥したのち、該レジスト膜の感度、
 解像度、残膜率、現像性、耐熱性およびパターン形状に
 ついての評価を行った。結果を、使用した樹脂等と併せ
 て表1に示す。なお、実施例1~6および比較例1~2
 は、g線を照射し、実施例7~9および比較例3は、i
 線を照射した。

30 【0053】

【表1】

| | | 樹 脂 A | | | キノンジアジド② 化 合 物 | | 化合物 (A) または 化合物 (B) | | 溶 剤④ | | レ ジ ス ト 性 能 | | | | | |
|-------------|---|-------|------|----------|-------------------|-----------|------------------------|----------|----------------|----------|---------------|--------------------------|--------------|------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | | 種類 | Mw | ① 添加量 | 種 類 | 添 加 量 | 種 類 | ① 添加量 | 種 類 | ① 添加量 | 感 度 (msec) | 解像度 (μm) | パターン 形 状 | 残膜率 (%) | 現像性 | 耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$) |
| 実 施 例 | 1 | A 1 | 4300 | 100 | Ⅱ/V | 7.5/20 | A 1 | 5 | α | 320 | 290 | 0.50 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 2 | A 1 | 4300 | 100 | Ⅳ | 25 | B 2 | 5 | β | 320 | 300 | 0.50 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 3 | A 4 | 4500 | 100 | Ⅲ/V | 12.5/12.5 | A 2 | 5 | α | 320 | 310 | 0.50 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 4 | A 5 | 8700 | 100 | V | 20 | A 2/B 3 | 5/7.5 | α | 320 | 270 | 0.50 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 5 | A 2 | 8900 | 80 | Ⅱ/Ⅳ | 10/17.5 | A 1 | 20 | α/β | 256/64 | 320 | 0.48 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 6 | A 3 | 8200 | 85 | V | 12.5 | A 2/B 2 | 15/7.5 | β | 320 | 280 | 0.48 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 7 | A 5 | 3700 | 100 | Ⅱ/Ⅳ | 5/20 | A 2 | 5 | α | 320 | 200 | 0.40 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 8 | A 6 | 4000 | 100 | Ⅳ | 15 | A 1/B 1 | 5/10 | α/β | 256/64 | 230 | 0.40 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| | 9 | A 7 | 8900 | 85 | Ⅰ/Ⅳ | 7.5/20 | A 1 | 15 | β | 320 | 210 | 0.40 | 良好 | >99 | 良好 | 150 |
| 比 較 例 | 1 | A 1 | 4300 | 100 | Ⅱ/V | 7.5/20 | — | — | α | 320 | 380 | 0.55 | 良好 | >99 | 0.50 μm にスリあり | 150 |
| | 2 | A 4 | 4500 | 100 | Ⅲ/V | 12.5/12.5 | 化合物(C) ^④ | 5 | α | 320 | 380 | 0.55 | 逆テーパー | 96 | 0.50 μm にスリあり | 145 |
| | 3 | A 6 | 4000 | 100 | Ⅳ | 25 | — | — | α/β | 256/64 | 280 | 0.45 | パターン部 が丸い | >99 | 0.40 μm にスリあり | 150 |

【0054】

注①：各添加量は、重量部で示した。

注②：キノンジアジド化合物(III)～(VI)は、次のものである。

(III)：2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド3.0モルとの縮合物。

(IV)：2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド3.6モルとの縮合物。

(V)：2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド4.0モルとの縮合物。

注③：溶剤の種類は、次の通りである。

(α)：エチルセロソルブアセテート。

(β)：2-ヒドロキシプロピオン酸エチル。

注④：化合物(C)；m-クレゾール108.0g (1.00モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液20.3g (ホルムアルデヒド：0.25モル)およびシュウ酸2水和物0.30g (2.40×10⁻³モル)を仕込み内温を100℃に保持し、30分間縮合した他は合成例1と同様に合成したアルカリ可溶性ノボラック樹脂(Mw=520)。

【0055】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、スカムの発生が有効に抑制され現像性に優れているとともに、高感度で、かつ耐熱性、残膜性に優れたポジ型レジストとして好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥田 長蔵

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内